

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Oktober 2005 (06.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/092795 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C01F 7/48**,  
7/56, A61K 7/38

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003003

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. März 2005 (22.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 015 025.7 26. März 2004 (26.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ROESCH, Norbert**  
[DE/DE]; Troppauer Strasse 2a, 86368 Gersthofen (DE).

(74) Anwalt: **PACZKOWSKI, Marcus**; Clariant GmbH,  
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843  
Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BASIC ALUMINIUM HALOGENIDE COMPLEXES

(54) Bezeichnung: BASISCHE ALUMINIUMHALOGENID-KOMPLEXE

(57) Abstract: The invention relates to basic aluminium halogenide complexes obtained by reacting aluminium metal with hydro-  
halic acid and an organic acid. According to the invention, either the aluminium metal is dissolved in a mixture of hydrohalic acid and  
organic acid or the aluminium metal is first dissolved in the hydrohalic acid and the organic acid is then added. The basic aluminium  
halogenide complexes thus modified by the incorporation of ligands of organic acids exhibit an improved action as antiperspirant  
active ingredients.

(57) Zusammenfassung: Die beanspruchten basischen Aluminiumhalogenid-Komplexe werden erhalten durch Reaktion von Alu-  
miniummetall mit Halogenwasserstoffsäure und einer organischen Säure, wobei man entweder das Aluminiummetall in einem Ge-  
misch aus Halogenwasserstoffsäure und organischer Säure auflöst oder das Aluminiummetall zuerst in der Halogenwasserstoffsäure  
auflöst und anschliessend die organische Säure zugibt. Die so durch Einbau von Liganden organischer Säuren modifizierten basi-  
schen Aluminiumhalogenid-Komplexe zeigen eine verbesserte Wirkung als Antitranspirant-Wirkstoffe.

WO 2005/092795 A1

## Basische Aluminiumhalogenid-Komplexe

Basische Aluminiumhalogenide in Form von Chloriden finden in kosmetischen Zubereitungen wie Antitranspirantien oder Adstringentien als Wirkstoff Verwendung. Das weit besser wirkende Aluminiumchlorid-Hexahydrat scheidet für diese Anwendung wegen seiner Hautreizenden Wirkung aus. Es wird für therapeutische Zwecke bei Vorliegen einer Hyperhidrosis (Schwitzkrankheit) eingesetzt. Der Unterschied zwischen den genannten Aluminiumchloriden besteht darin, dass die basischen Salze oligomere und polymere Aluminium-Spezies bilden (vgl. S.Schönherr, H. Görz, D. Müller und W. Gessner; in Z.anorg.allg.Chem. 476, 188-194 (1991)), die eine reduzierte Wirksamkeit in Antitranspirantien zeigen.

Seit vielen Jahren wird deshalb versucht, die Wirksamkeit der basischen Aluminiumchloride unter Beibehaltung der guten Hautverträglichkeit zu steigern. In den Patenten EP 0 308 937; EP 0 183 171; US 4 359 456; EP 0 191 628 werden basische Aluminiumhalogenide, bevorzugt Chloride, beschrieben, die einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Die erhaltenen Lösungen wurden per Gelpermeationschromatographie (GPC) hinsichtlich ihrer Polymerverteilung untersucht. Die wärmebehandelten Proben zeigen einen Abbau polymerer Spezies und somit eine gesteigerte Wirksamkeit in Antitranspirantien. Es ist aber auch aus der Literatur bekannt, dass es sich bei den Verteilungen der verschiedenen polymeren Species um reversible Gleichgewichte handelt, und deshalb in protischen Lösungsmitteln die Aktivierung mit der Zeit verloren geht.

Als weiterer Weg wirksamere Antitranspirantwirkstoffe darzustellen, ist der Einsatz von gemischten Verbindungen beschrieben, die aus Kombinationen von basischen Aluminiumhalogeniden (bevorzugt Chloriden), Zirkoniumsalzen und Glycin bestehen. Verschiedene Herstellmethoden sind in US 4 871 525; US 4 775 528 und DE 25 37 359 zu finden.

Eine weitere Steigerung der Wirksamkeit der Zirkonium-Aluminium-Mischsalze wird in EP 0 653 203; WO 02/34223; WO 0234223; EP 0 455 489 und EP 0 444 564 beschrieben. Nachteil der Zirkonium-Aluminiumsalze ist allerdings der hohe Preis für die erhältlichen Zirkonium-Rohstoffe.

EP 1 364 651 beschreibt die Verwendung einer Mischung von basischem Aluminiumhydrat und dreiwertigen Aluminium-Salzen, die organische Liganden enthalten, zur Herstellung von pharmazeutischen Präparaten, die eine hautentquellende Wirkung haben. Eine Verwendung als Antitranspirantwirkstoff ist dort weder vorbeschrieben, noch lässt sich für den Fachmann aus dieser Schrift eine solche Antitranspirant-Wirkung herleiten. In CTFA database ist das Na-Salz eines Komplexes aus Milchsäure und Aluminiumchlorohydrat (Choracel) und dessen Wirkung als kosmetisches Adstringens bekannt. Bei diesem Produkt handelt es sich aber nicht um einen echten Aluminium-Milchsäure-Komplex sondern um eine Mischung aus Aluminiumchlorohydrat und Milchsäure. Weitere Komplexe aus Aluminiumsalzen, eventuell Zirkoniumsalzen, und Hydroxysäuren sind in US 3 542 919, US 3 553 316 und US 3 991 176 beschrieben. Bei der Herstellung dieser Produkte wird aber die Hydroxysäure zum fertigen Aluminiumsalz gegeben, nicht aber wie bei der vorliegenden Erfindung bereits bei der Herstellung des Aluminiumsalzes. Infolge dessen kann die Zugabe der Hydroxysäure bei diesem Stand der Technik keinen Einfluss haben auf die Verteilung der polymeren Anteile.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, die Wirksamkeit basischer Aluminiumchloride als Antitranspirant-Wirkstoff durch verminderte Ausbildung von polymeren Aluminium-Strukturen zu verbessern. Diese Aufgabe wurde gelöst durch den Einbau von organischen Säuren als Komplexligenanden in die basischen Aluminiumhalogenide.

Gegenstand der Erfindung sind basische Aluminiumhalogenid-Komplexe, erhalten durch Reaktion von Aluminiummetall mit Halogenwasserstoffsäure und einer organischen Säure, wobei man entweder das Aluminiummetall in einem Gemisch aus Halogenwasserstoffsäure und organischer Säure auflöst oder das

Aluminiummetall zuerst in der Halogenwasserstoffsäure auflöst und anschließend die organische Säure zugibt.

Hierbei ist die erste Variante, d.h. die Auflösung des Aluminiummetalls in dem Gemisch aus Halogenwasserstoffsäure und organischer Säure, bevorzugt.

Als Halogenwasserstoffsäure kommt HBr, insbesondere aber HCl in Form ihrer wässrigen Lösung in Frage. Die Konzentration der Halogenwasserstoffsäure beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-%.

Als organische Säuren kommen insbesondere solche in Frage, die 1 bis 5 C-Atome enthalten. Diese organischen Säuren können Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren darstellen, aber auch Aminocarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren kommen in Frage, wobei die letzteren bevorzugt sind. Beispiele für solche Säuren sind Glykolsäure, Milchsäure, Tartronsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Glycin.

Das Verhältnis von Halogenwasserstoffsäure zu organischer Säure kann zwischen 10 bis 90 Mol-% für jede der beiden Säuren liegen. Bevorzugt ist eine Mischung aus 20 bis 50 Mol-% Halogenwasserstoffsäure und 50 bis 80 Mol-% organische Säure. Die Konzentration der Halogenwasserstoffsäure ist dabei wie oben angegeben.

In dieser Säuremischung wird dann das Aluminiummetall gelöst. Das Aluminiummetall kann dabei in Form von Pulver, Gries, Granulat oder als Barren vorliegen. Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C vorzugsweise bei 50 bis 100°C. Die Reaktion läuft solange, bis sich in der Reaktionslösung das gewünschte Atomverhältnis von Al zu Halogen bzw. zum Anion der organischen Säure eingestellt hat.

Die so erhaltene wässrige Lösung des basischen Aluminiumhalogenids kann unmittelbar als Antitranspirant Wirkstoff eingesetzt werden. Um bestimmte Liganden-verhältnisse in dem Komplex einzustellen, kann man aber nach der Reaktion zwischen Aluminiummetall und dem Säuregemisch noch zusätzlich Halogenwasserstoffsäure und/oder organische Säure zugeben.



Weiterhin ist es vorteilhaft, die wässrige Lösung des basischen Aluminium-Komplexes durch Zugabe einer Puffersubstanz auf einen pH-Wert von ca. 4 bis 5 einzustellen. Als Puffersubstanz kommen insbesondere  $\alpha$ -Aminosäuren, beispielsweise Glycin in Frage.

Die so erhaltenen wässrigen Lösungen der basischen Aluminium-Komplexe zeichnen sich dadurch aus, dass die Anteile an Al-Polymer deutlich reduziert sind, während gleichzeitig der Anteil der Al-Monomere und Al-Oligomere ansteigt. Diese Lösungen können direkt als Antitranspirant-Wirkstoff weiterverarbeitet werden. Man kann jedoch diese erfindungsgemäßen basischen Aluminium-Komplexe auch mit anderen üblichen Antitranspirant-Wirkstoffen vermischen, beispielsweise mit Al-Zirkonium-Glycin-chlorokomplexen oder anderen Metallkomplexen, die Zr, Hf, Ti oder Sn enthalten. Auch bei dieser Variante kann es vorteilhaft sein, eine Puffersubstanz, beispielsweise eine Aminosäure wie Glycin zuzugeben, um einen pH-Wert von 4 - 5 einzustellen.

## Beispiele

### Beispiel 1

In einem kolonnenartigen Gefäß von 60 cm Länge und 9 cm Durchmesser mit Mantelheizung und aufgesetztem Kühler wurden ca. 2,5 kg Aluminiumstücke in Form von kleinen Barren mit jeweils ca. 11 g Gewicht vorgelegt und mit verdünnter Salzsäure abgebeizt. Anschließend wurde ein 1:1-Gemisch von Salzsäure und Glykolsäure eingefüllt. Nach Einfüllen der Lösung und Aufheizen auf ca. 100°C wurde das Aluminiummetall unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Das Fortschreiten der Reaktion wird durch Bestimmung des Aluminium- und Chloridgehalts der Lösung beobachtet. Bei einem Atomverhältnis Aluminium : Chlor von 3,3 zu 1 wurde die Reaktion durch Ablassen der Lösung abgebrochen. Der so erhaltene Aluminiumkomplex wurde für die in Beispiel 3 und 6 beschriebenen Wirkstoffe verwendet.

### Beispiel 2

In einem kolonnenartigen Gefäß von 60 cm Länge und 9 cm Durchmesser mit

Mantelheizung und aufgesetztem Kühler wurden ca. 2,5 kg Aluminiumstücke in Form von kleinen Barren mit jeweils ca. 11 g Gewicht vorgelegt und mit verdünnter Salzsäure abgebeizt. Anschließend wurde ein 1:1-Gemisch von Salzsäure und Milchsäure eingefüllt. Nach Einfüllen der Lösung und Aufheizen auf ca. 100°C wurde das Aluminiummetall unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch Bestimmung des Aluminium- und Chloridgehalts der Lösung beobachtet. Bei einem Atomverhältnis Aluminium : Chlor von 3,3 zu 1 wurde die Reaktion durch Ablassen der Lösung abgebrochen. Der so erhaltene Aluminiumkomplex wurde für die in Beispiel 4, 5 und 7 beschriebenen Wirkstoffe verwendet.

### Beispiel 3

Der in Beispiel 1 hergestellte Aluminiumkomplex wurde mit Salzsäure, Wasser und Glycin gemischt, um die in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung zu erhalten.

Tabelle 1

| Anteil           | Wirkstoff 1 |
|------------------|-------------|
| Aluminium %(w/w) | 8,00        |
| Chlor %(w/w)     | 3,27        |
| Glykolat %(w/w)  | 6,94        |
| Glycin           | 7,02        |

### Beispiel 4

Der in Beispiel 2 hergestellte Aluminiumkomplex wurde mit Salzsäure und Wasser gemischt, um die in Tabelle 2 angegebene Zusammensetzung zu erhalten.

Tabelle 2

| Anteil           | Wirkstoff 2 |
|------------------|-------------|
| Aluminium %(w/w) | 8,00        |
| Chlor %(w/w)     | 3,33        |
| Lactat %(w/w)    | 8,37        |
| Glycin           |             |

## Beispiel 5

Der in Beispiel 2 hergestellte Aluminiumkomplex wurde mit Salzsäure, Wasser und Lactat gemischt, um die in Tabelle 3 angegebene Zusammensetzung zu erhalten.

Tabelle 3

| Anteil           | Wirkstoff 3 |
|------------------|-------------|
| Aluminium %(w/w) | 8,00        |
| Chlor %(w/w)     | 3,27        |
| Lactat %(w/w)    | 8,21        |
| Glycin           | 7,00        |

Die drei in den Beispielen beschriebenen Komplexe wurden mit Hilfe von GPC-Messungen hinsichtlich ihrer Molekulargewichtsverteilung untersucht. Als Trennsäule kam ein RP1-System zum Einsatz. Als Eluent fand HNO<sub>3</sub>/Wasser Anwendung, wobei die Änderung des Brechungsindex detektiert wurde.

Referenzsubstanz ist handelsübliches basisches Aluminiumchlorid und Aluminiumchlorid-Hexahydrat.

Basisches Aluminiumchlorid zeigt vier markante Peaks mit einem Maximum bei:

Tabelle 4

| Peak | Retentionszeit |
|------|----------------|
| 1    | 5,3 min        |
| 2    | 6,1 min        |
| 3    | 6,7 min        |
| 4    | 7,6 min        |

Das monomere Aluminiumchlorid-Hexahydrat zeigt im Chromatogramm nur einen Peak bei 8,1 min. Polymere Aluminium-Spezies bewegen sich also im Ausschlussvolumen der Trennsäule und werden deshalb zuerst eluiert und detektiert. Zur Charakterisierung der neuen Wirkstoffe wurden nun die Flächeninhalte der Peaks 1-4 verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt:

Tabelle 5

|                         | Basisches Aluminiumchlorid | Aluminiumchlorid-Hexahydrat | Wirkstoff 1 erfindungsgemäß | Wirkstoff 2 erfindungsgemäß | Wirkstoff 3 erfindungsgemäß |                            |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Peak 1<br>0 - 5,7 min   | 36,9 %                     | 0                           | 4,7 %                       | 2,2 %                       | 2,2 %                       | Al-Polymer<br>Hohes MW     |
| Peak 2<br>5,7 - 6,5 min | 40,7 %                     | 0                           | 30,6 %                      | 32,7 %                      | 31,5 %                      | Al-Polymer<br>Mittleres MW |
| Peak 3<br>6,5 - 7,2 min | 10,5 %                     | 0                           | 30,3                        | 32,3 %                      | 32,5 %                      | Al-Oligomer                |
| Peak 4<br>7,2 - 8,1 min | 8,1 %                      | 35 %                        | 31,7 %                      | 30,8 %                      | 31,7 %                      | Al-Monomer                 |

Aus der Tabelle geht klar hervor, dass bei den neuen Wirkstoffen die Anteile an Al-Polymer mit hohem und mittlerem Molekulargewicht deutlich reduziert sind und gleichzeitig die Anteile an Al-Monomer und Al-Oligomer stark zunehmen. Die Peakmaxima zeigen parallel dazu eine Verschiebung zu geringeren



Molekulargewichten.

Tabelle 6

| Peakmaximum | Basisches Aluminiumchlorid | Aluminiumchlorid-Hexahydrat | Wirkstoff 1 | Wirkstoff 2 | Wirkstoff 3 |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Maximum 1   | 5,27 min                   | 0                           | 6,53 min    | 6,35 min    | 6,35 min    |
| Maximum 2   | 6,11 min                   | 0                           | 6,95 min    | 6,88 min    | 6,88 min    |
| Maximum 3   | 6,68 min                   | 0                           | 7,20 min    | 7,05 min    | 7,05 min    |
| Maximum 4   | 7,57 min                   | 8,17 min                    | 7,73 min    | 7,73 min    | 7,73 min    |

Beispiel 6

Der in Beispiel 1 beschriebene neue Aluminiumkomplex wurde zusammen mit Zirkoniumsalz zu einer Antitranspirant wirkenden Mischung weiterverarbeitet.

Tabelle 7: Zirkonium-Al-Komplex

| Anteil                          | Menge  |
|---------------------------------|--------|
| Neuer Al-Komplex aus Beispiel 1 | 14,6 g |
| basisches Zirkoniumcarbonat     | 4,3 g  |
| Salzsäure                       | 1,6 g  |
| Glycin                          | 1,1 g  |

Zuerst wurde das basische Zirkoniumcarbonat in Salzsäure gelöst, Glycin zugesetzt und die so erhaltene Mischung unter Rühren zu dem neuen Antitranspirant wirkenden Al-komplex aus Beispiel 1 zugegeben.

Die erhaltene Wirkstoffkombination wurde mit Hilfe der GPC hinsichtlich ihrer Molekulargewichtsverteilung untersucht. Als Trennsäule kam ein RP1-System zum Einsatz. Als Eluent findet  $\text{HNO}_3$ /Wasser Anwendung, wobei die Änderung des Brechungsindex detektiert wurde. Als Referenz dient handelsübliches Zirkonium-Aluminium-Glycin-Tetrachlorohydrat.

Tabelle 8: Wirkstoff 1 mit Zirkonium kombiniert

|                         | ZAG    | Zr-Al-Komplex<br>aus Bsp. 6 |                            |
|-------------------------|--------|-----------------------------|----------------------------|
| Peak 1<br>0 - 5,7 min   | 19,5 % | 12,0 %                      | Al-Polymer<br>Hohes MW     |
| Peak 2<br>5,7 - 6,5 min | 40,5 % | 52,0 %                      | Al-Polymer<br>Mittleres MW |
| Peak 3<br>6,5 - 7,2 min | 2,9 %  | 12,4                        | Al-Oligomer                |
| Peak 4<br>7,2 - 8,1 min | 10,5 % | 19,3 %                      | Al-Monomer                 |

Tabelle 8 zeigt, dass der neue Wirkstoffkomplex mit den erfindungsgemäßen Komplexliganden reduzierte Anteile an hohem Polymer zeigt, während Al-Oligomer und Monomer-Spezies deutlich zunehmen.

#### Beispiel 7

Der in Beispiel 2 beschriebene neue Aluminiumkomplex wurde zusammen mit Zirkoniumsalz zu einer Antitranspirant wirkenden Mischung weiterverarbeitet.

Tabelle 9: Zirkonium-Al-Komplex

| Anteil                          | Menge  |
|---------------------------------|--------|
| Neuer Al-Komplex aus Beispiel 2 | 13,6 g |
| basisches Zirkoniumcarbonat     | 4,3 g  |
| Salzsäure                       | 1,8 g  |
| Glycin                          | 1,1 g  |

Zuerst wurde das basische Zirkoniumcarbonat in Salzsäure gelöst, Glycin zugesetzt und die so erhaltene Mischung unter Rühren zu dem neuen Antitranspirant wirkenden Al-komplex aus Beispiel 1 zugegeben.

Die erhaltene Wirkstoffkombination wurde mit Hilfe der GPC hinsichtlich ihrer Molekulargewichtsverteilung untersucht. Als Trennsäule kam ein RP1-System zum Einsatz. Als Eluent fand  $\text{HNO}_3$ /Wasser Anwendung, wobei die Änderung des Brechungsindex detektiert wurde. Als Referenz diente handelsübliches Zirkonium-Aluminium-Glycin-Tetrachlorohydrat.

Tabelle 10: Wirkstoff 2 mit Zirkonium kombiniert

|                         | ZAG    | Zr-Al-Komplex<br>aus Bsp. 7 |                            |
|-------------------------|--------|-----------------------------|----------------------------|
| Peak 1<br>0 - 5,7 min   | 19,5 % | 4,4 %                       | Al-Polymer<br>Hohes MW     |
| Peak 2<br>5,7 - 6,5 min | 40,5 % | 43,6 %                      | Al-Polymer<br>Mittleres MW |
| Peak 3<br>6,5 - 7,2 min | 2,9 %  | 21,7                        | Al-Oligomer                |
| Peak 4<br>7,2 - 8,1 min | 10,5 % | 24,6 %                      | Al-Monomer                 |

Tabelle 10 zeigt, dass der neue Wirkstoffkomplex mit den erfindungsgemäßen Komplexliganden reduzierte Anteile an hohem Polymer zeigt, während Al-Oligomer und Monomer-Spezies deutlich zunehmen.

## Patentansprüche

1. Basische Aluminiumhalogenid-Komplexe, erhalten durch Reaktion von Aluminiummetall mit Halogenwasserstoffsäure und einer organischen Säure, wobei man entweder das Aluminiummetall in einem Gemisch aus Halogenwasserstoffsäure und organischen Säure auflöst oder das Aluminiummetall zuerst in der Halogenwasserstoffsäure auflöst und anschließend die organische Säure zugibt.
2. Basische Aluminiumhalogenid-Komplexe nach Anspruch 1, erhalten durch Reaktion mit Salzsäure als Halogenwasserstoffsäure.
3. Basische Aluminiumhalogenid-Komplexe nach Anspruch 1, erhalten durch Reaktion mit einer Hydroxycarbonsäure als organische Säure.
4. Basische Aluminiumhalogenid-Komplexe nach Anspruch 1, erhalten durch Reaktion mit Glykolsäure oder Milchsäure als organische Säure.
5. Basisches Aluminiumhalogenid nach Anspruch 1, erhalten durch Reaktion bei Temperaturen von 20 bis 100°C.
6. Basische Aluminiumhalogenid-Komplexe, erhalten durch Reaktion von Aluminiummetall mit einem Gemisch aus einer Halogenwasserstoffsäure und einer organischen Säure und anschließende Zugabe einer Halogenwasserstoffsäure und/oder einer organischen Säure.
7. Mischungen von basischen Aluminiumhalogenid-Komplexen nach Anspruch 1 und üblichen Antitranspirant-Wirkstoffen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/003003

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01F7/48 C01F7/56 A61K7/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | EP 0 393 275 A (WESTWOOD CHEMICAL CORPORATION) 24 October 1990 (1990-10-24)        | 1-3, 5, 7             |
| A          | page 3, line 50 - page 4, line 13; example 9                                       | 4, 6                  |
| X          | GB 1 267 959 A (ARMOUR PHARMACEUTICAL COMPANY) 22 March 1972 (1972-03-22)          | 1-7                   |
|            | page 1, lines 27-68<br>page 2, lines 1-24, 79-85; examples 2, 7                    |                       |
| A          | US 5 718 876 A (PAREKH ET AL)<br>17 February 1998 (1998-02-17)                     | 1-7                   |
|            | example 2  |                       |
| A          | US 3 553 316 A (ANDREW M. RUBINO)<br>5 January 1971 (1971-01-05)                   | 1-7                   |
|            | cited in the application<br>example 1  |                       |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### ° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2005

Date of mailing of the international search report

27/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, H



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/003003

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0393275                                | A | 24-10-1990          | EP 0393275 A1              | 24-10-1990          |
|   |   |                     | DE 68912111 D1             | 17-02-1994          |
|   |   |                     | DE 68912111 T2             | 16-06-1994          |
| GB 1267959                                | A | 22-03-1972          | DE 1953233 A1              | 06-05-1970          |
|   |   |                     | FR 2021362 A5              | 24-07-1970          |
|   |   |                     | IT 941520 B                | 10-03-1973          |
|   |   |                     | US 3507896 A               | 21-04-1970          |
| US 5718876                                | A | 17-02-1998          | US 5908616 A               | 01-06-1999          |
|   |   |                     | AU 646883 B2               | 10-03-1994          |
|   |   |                     | AU 8429391 A               | 30-03-1992          |
|   |   |                     | CA 2090861 A1              | 08-03-1992          |
|   |   |                     | DE 69132781 D1             | 29-11-2001          |
|   |   |                     | DE 69132781 T2             | 20-06-2002          |
|   |   |                     | EP 0547085 A1              | 23-06-1993          |
|   |   |                     | JP 3439474 B2              | 25-08-2003          |
|   |   |                     | JP 6501233 T               | 10-02-1994          |
|   |   |                     | WO 9204281 A1              | 19-03-1992          |
| US 3553316                                | A | 05-01-1971          | DE 1468540 A1              | 20-02-1969          |
|   |   |                     | FR 1547353 A               | 29-11-1968          |
|   |   |                     | GB 1054265 A               |                     |
|   |   |                     | US 3734940 A               | 22-05-1973          |

## INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003003

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01F7/48 C01F7/56 A61K7/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | EP 0 393 275 A (WESTWOOD CHEMICAL CORPORATION) 24. Oktober 1990 (1990-10-24)                       | 1-3, 5, 7          |
| A          | Seite 3, Zeile 50 - Seite 4, Zeile 13;<br>Beispiel 9   | 4, 6               |
| X          | GB 1 267 959 A (ARMOUR PHARMACEUTICAL COMPANY) 22. März 1972 (1972-03-22)                          | 1-7                |
|            | Seite 1, Zeilen 27-68<br>Seite 2, Zeilen 1-24, 79-85; Beispiele 2, 7                               |                    |
| A          | US 5 718 876 A (PAREKH ET AL)<br>17. Februar 1998 (1998-02-17)                                     | 1-7                |
|            | Beispiel 2   |                    |
| A          | US 3 553 316 A (ANDREW M. RUBINO)<br>5. Januar 1971 (1971-01-05)                                   | 1-7                |
|            | in der Anmeldung erwähnt<br>Beispiel 1   |                    |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Werner, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003003

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   |            | Datum der<br>Veröffentlichung |          | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |  | Datum der<br>Veröffentlichung |  |
|--|---|------------|-------------------------------|----------|-----------------------------------|--|-------------------------------|--|
| EP 0393275   | A | 24-10-1990 | EP                            | 0393275  | A1                                |  | 24-10-1990                    |  |
|  |   |            | DE                            | 68912111 | D1                                |  | 17-02-1994                    |  |
|  |   |            | DE                            | 68912111 | T2                                |  | 16-06-1994                    |  |
| GB 1267959   | A | 22-03-1972 | DE                            | 1953233  | A1                                |  | 06-05-1970                    |  |
|  |   |            | FR                            | 2021362  | A5                                |  | 24-07-1970                    |  |
|  |   |            | IT                            | 941520   | B                                 |  | 10-03-1973                    |  |
|  |   |            | US                            | 3507896  | A                                 |  | 21-04-1970                    |  |
| US 5718876   | A | 17-02-1998 | US                            | 5908616  | A                                 |  | 01-06-1999                    |  |
|  |   |            | AU                            | 646883   | B2                                |  | 10-03-1994                    |  |
|  |   |            | AU                            | 8429391  | A                                 |  | 30-03-1992                    |  |
|  |   |            | CA                            | 2090861  | A1                                |  | 08-03-1992                    |  |
|  |   |            | DE                            | 69132781 | D1                                |  | 29-11-2001                    |  |
|  |   |            | DE                            | 69132781 | T2                                |  | 20-06-2002                    |  |
|  |   |            | EP                            | 0547085  | A1                                |  | 23-06-1993                    |  |
|  |   |            | JP                            | 3439474  | B2                                |  | 25-08-2003                    |  |
|  |   |            | JP                            | 6501233  | T                                 |  | 10-02-1994                    |  |
|  |   |            | WO                            | 9204281  | A1                                |  | 19-03-1992                    |  |
| US 3553316   | A | 05-01-1971 | DE                            | 1468540  | A1                                |  | 20-02-1969                    |  |
|  |   |            | FR                            | 1547353  | A                                 |  | 29-11-1968                    |  |
|  |   |            | GB                            | 1054265  | A                                 |  |                               |  |
|  |   |            | US                            | 3734940  | A                                 |  | 22-05-1973                    |  |